

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-237995

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C30B 28/12
C30B 29/06
H01L 21/20
H01L 21/203
H01L 33/00
H01S 3/18

(21)Application number : 06-054890

(71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO

(22)Date of filing : 28.02.1994

(72)Inventor : CHIYOU SHINI
ORUFU SHIYUENFUERUDO
AOYANAGI KATSUNOBU
SUGANO TAKUO

(54) LIGHT-EMITTING MATERIAL OF ULTRAFINE SILICON CRYSTAL, PRODUCTION THEREOF, ELEMENTS USING THE SAME AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element which can emit blue light at room temperature, readily control the wavelength of the emitted light and its size in accordance with the functions of the element by crystallizing amorphous silicon free from impurities into ultrafine silicon crystals less than a certain size

CONSTITUTION: At first, amorphous silicon free from impurities is prepared. Then, the amorphous silicon is crystallized to provide ultrafine crystals of silicon less than 7.5nm average particle size, namely the objective emitting material. The emitting material can stably emit blue light of high intensity at room temperature because of its ultrafine crystal sizes. The wavelength of the emitting light can be arbitrarily controlled by adjusting the average crystal sizes and the dopants in the material whereby the application can be expanded very widely, when it is used as an element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3210166

[Date of registration] 13.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-237995

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 28/12		8216-4G		
29/06	5 0 4 K	8216-4G		
H 0 1 L 21/20		8418-4M		
21/203	S	8719-4M		
33/00	A			

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-54890

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72) 発明者 趙 新為

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(72) 発明者 オルフ シュエンフェルド

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(72) 発明者 青柳 克信

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(74) 代理人 弁理士 上島 淳一

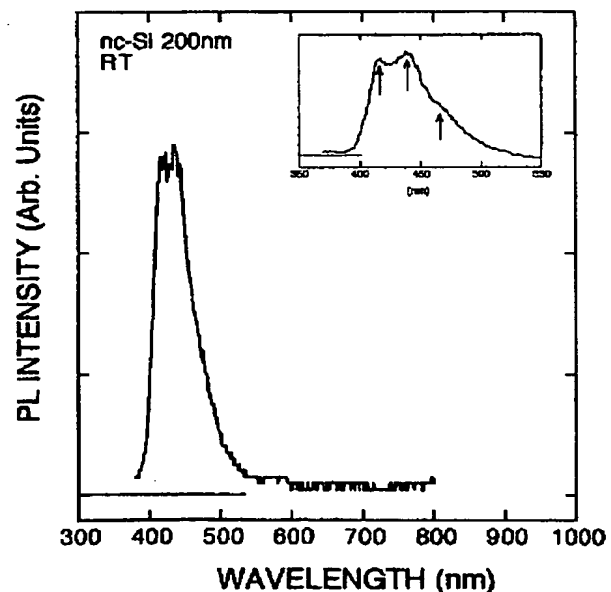
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 室温において青色発光するとともに、発光波長を容易に制御することができ、さらに素子の機能に応じた膜厚や形状などのサイズの制御を容易に行うことができるようにした超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法を提供する。

【構成】 超微結晶シリコン発光材料は、平均粒径サイズが約7.5 nm以下の極めて微小な超微結晶シリコンにより構成され、超微結晶シリコン間の境界に不純物や格子欠陥などを含まないようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径サイズが極めて微小な超微結晶シリコンを有して構成され、室温において安定的に強い青色発光することを特徴とする超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 2】 前記超微結晶シリコン間の境界に不純物や格子欠陥などを含まず、前記超微結晶シリコンのみにより構成された完全結晶である請求項 1 に記載の超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 3】 平均粒径サイズが極めて微小な超微結晶シリコンと、前記超微結晶シリコン間に境界物質として含有される不純物やアモルファス・シリコン層とを有して構成され、前記不純物に応じた波長で室温において安定的に強い可視発光することを特徴とする超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 4】 前記超微結晶シリコンは、平均粒径サイズが約 7.5 nm 以下である請求項 1、2 または 3 のいずれか 1 項に記載の超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 5】 前記超微結晶シリコンは、平均粒径サイズが約 3 nm 以下である請求項 1、2 または 3 のいずれか 1 項に記載の超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 6】 前記不純物をドーピングにより含有させ、可視発光の波長を任意に制御した請求項 3、4 または 5 のいずれか 1 項に記載の超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 7】 前記不純物を陽極化成により含有させ、可視発光の波長を任意に制御した請求項 3、4 または 5 のいずれか 1 項に記載の超微結晶シリコン発光材料。

【請求項 8】 不純物を含有しないアモルファス・シリコンを作製する第一の工程と、前記第一の工程によって作製されたアモルファス・シリコンを結晶化して、結晶の平均粒径サイズが約 7.5 nm 以下の超微結晶シリコンを作製する第二の工程とを有することを特徴とする超微結晶シリコン発光材料の製造方法。

【請求項 9】 前記第一の工程は、超高真空中においてゲッターにより水素原子を抽出しながら、高純度のシリコン単結晶から薄膜作製手段によってシリコン基板上に所定の膜厚のアモルファス・シリコンを作製する請求項 8 記載の超微結晶シリコン発光材料の製造方法。

【請求項 10】 前記第一の工程において、前記シリコン基板上に所定の膜厚のアモルファス・シリコンを作製する際における前記シリコン基板の温度は、約 250°C 以下である請求項 9 記載の超微結晶シリコン発光材料の製造方法。

【請求項 11】 前記第二の工程は、前記アモルファス・シリコンをアルゴンまたは窒素雰囲気中において加熱処理し、結晶サイズの平均粒径を約 7.5 nm 以下に揃えるように結晶化して超微結晶シリコンを作製する請求項 8 記載の超微結晶シリコン発光材料の製造方法。

【請求項 12】 同一シリコン基板上に超微結晶シリコン発光材料と電子素子とを形成したことを特徴とする超微結晶シリコン発光材料を用いた素子。

【請求項 13】 予め設計された素子の構造に従ってシリコンの平面加工手段を用いて、不純物を含有しないアモルファス・シリコンを作製する第一の工程と、前記第一の工程によって作製されたアモルファス・シリコンを結晶化して、結晶の平均粒径サイズが約 7.5 nm 以下の超微結晶シリコンを作製する第二の工程とにより、所定の箇所に所定の形状の超微結晶シリコン発光材料を作製し、さらに前記超微結晶シリコン発光材料に電流注入用の電極を形成して発光素子を作製することを特徴とする超微結晶シリコン発光材料を用いた素子の製造方法。

【請求項 14】 予め設計された素子の構造に従ってシリコンの平面加工手段を用いてシリコン基板上に、不純物を含有しないアモルファス・シリコンを作製する第一の工程と、前記第一の工程によって作製されたアモルファス・シリコンを結晶化して、結晶の平均粒径サイズが約 7.5 nm 以下の超微結晶シリコンを作製する第二の工程とにより、所定の箇所に所定の形状の超微結晶シリコン発光材料を作製し、さらに前記超微結晶シリコン発光材料に電流注入用の電極を形成して発光素子を作製し、

前記発光素子を作製した前記シリコン基板上に、前記シリコンの平面加工手段を用いて、前記発光素子を制御する電子素子を形成して光電子素子を作製することを特徴とする超微結晶シリコン発光材料を用いた素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法に関し、さらに詳細には、可視領域におけるルミネセンス発光を示す超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、可視領域におけるルミネセンス発光を示す超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】従来、シリコン (Si) は間接遷移型の半導体であり、しかもバンド・ギャップが「1.1 eV」と近赤外領域にあるため、可視光領域の発光素子としての応用は困難であると考えられてきた。

【0003】ところが、近年において、フッ酸 (HF) の化成液中でシリコンを陽極化成して製造されるポーラス・シリコンが、室温において強い可視光のフォトルミネセンス発光を示すことが示され、シリコンを使用した発光素子や、同一のシリコンの基板上に発光素子と電子素子とを形成した光電子素子の開発の途を開くものとして期待された。

【0004】しかしながら、ポーラス・シリコンは紫色

発光しないものであるためその用途が限定されてしまうとともに、陽極化成により製造されるものであるため、表面にたくさんの微小孔があり、素子として応用する際に要求される膜厚や形状などのサイズの制御が不可能であるので、現実には素子として応用することが極めて困難であることが指摘されており、紫色発光可能であるとともに、しかも膜厚や形状などのサイズの制御を容易に行うことができ、発光素子や光電子素子として応用可能なシリコン材料の開発が強く要望されてきた。

【0005】本発明は、上記した要望に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、室温において青色発光するとともに、発光波長を容易に制御することができ、さらに素子の機能に応じた膜厚や形状などのサイズの制御を容易に行うことができるようにした超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】上記目的を達成するために、本発明による超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法は、水素を含有しないようにしてシリコンの結晶の粒径を極めて小さくそろえた超微結晶として構成すると、各超微結晶シリコンがあたかもシリコン原子と同等な振る舞いをするようになって、室温において安定的に強い青色発光を示すことの発見を契機としてなされたものである。

【0007】本発明においては、超微結晶が「水素を含有しないこと」と後述する基板誘起結晶法（歪みによる核成長をたくみに利用した方法）とにより、超微結晶の平均粒径サイズを極めて微小なものにすることができ、即ち、歪みの分布を制御して、例えば、3 nmの粒径で結晶成長するだけのエネルギーを与えて、超微結晶を3 nmでそろえることができる。

【0008】なお、不純物を意識的に添加して歪みを変え、2 nmの平均粒径サイズも達成できる。

【0009】つまり、本発明においては、

- (1) 水素を含有しない
- (2) 歪みをたくみに分布して利用する
- (3) 他の不純物も制御する

ことによって、

(1) 7.5 nm以下に大きさをそろえる高密度粒子の製造

(2) 水素などのキラークエンター（killer center）がないので発光効率が低いことを実現できる。

【0010】ところが、従来のポーラス・シリコンのように水素を含有しているものでは、

- (1) 結晶の粒径は小さくても10 nm位である
- (2) 水素が非発光中心などを作ったりあるいは赤色発

光したりする

(3) 仮に3 nmの粒径の結晶を作成できても3 nmのみでそろえることはできないものであった。

【0011】

【実施例】以下、図面に基づいて、本発明による超微結晶シリコン発光材料、その製造方法、超微結晶シリコン発光材料を用いた素子およびその製造方法の実施例を詳細に説明するものとする。

【0012】まず、本発明による超微結晶シリコン発光材料の製造方法の一実施例を説明することとする。

【0013】〔第1工程：アモルファス・シリコンの作製〕高純度のシリコン単結晶から、電子ビーム加熱法あるいはスパッター法などの薄膜作製技術によって、単結晶シリコン、多結晶シリコンあるいはアモルファス・シリコンなどのシリコン基板上に、基板温度制御および膜厚制御を行いながら、水素や酸素などの不純物を含有しない高純度のアモルファス・シリコンの薄膜を所望の膜厚で堆積形成する。

【0014】つまり、高純度のシリコン単結晶をソース材料として、超高真空中において電子ビーム加熱法により、シリコン基板上に所望の厚さのアモルファス・シリコンの薄膜を形成したり、高純度のシリコン単結晶をターゲット材料として、アルゴン（Ar）雰囲気中においてスパッター法により、シリコン基板上に所望の厚さのアモルファス・シリコンの薄膜を形成する。

【0015】そして、上記におけるアモルファス・シリコンの薄膜形成処理の際には、チタンのゲッター作用を用いて水素ガスを抽出し、シリコン原子と水素原子との結合を防ぐようにするとともに、適宜の方法により酸素ガスを抽出し、シリコン原子と酸素原子との結合を防ぐようにして、水素および酸素を極力含有しないようにしたアモルファス・シリコンを形成するようにする。

【0016】さらに、シリコンの基板温度を約250°C以下に押さえるようにして、基板に形成されるアモルファス・シリコンの結晶化を確実に防止する。

【0017】即ち、上記したように第一工程は、ゲッターポンプを含む超高真空系におけるシリコン原子ビーム堆積法、電子ビーム蒸着法あるいはシリコン高純度ターゲットのスパッタ法などの無水素系結晶成長システムを構築して、シリコン基板上にアモルファス・シリコンを堆積させるものである。

【0018】図1は、上記における電子ビーム加熱法を実施するための電子ビーム蒸着装置であり、真空チャンバー10と、真空チャンバー10内に配設された電子ビーム発生源12と、真空チャンバー10内を超高真空にするためのサブプリメーション・ポンプ14、ディフュージョン・ポンプ16およびロータリー・ポンプ18よりなるポンプ群と、シリコン基板20の温度を約250°C以下に押さえるよう制御する基板温度コントローラ22とを備えている。

【0019】上記のように構成された電子ビーム蒸着装置において、ソース材料24として高純度シリコン単結晶を配置する。そして、電子ビーム発生源12から放出される電子ビームをソース材料24に衝突させて、ソース材料24からシリコン原子を放出させる。こうしてソース材料24から放出されたシリコン原子がシリコン基板20に付着し、シリコン基板20上にアモルファス・シリコンの薄膜を形成する。

【0020】また、図2は、上記におけるスパッター法を実施するためのスパッター装置であり、図1の電子ビーム蒸着装置と共通する構成部材には同一の符号を付して示すことにより、詳細な説明は省略する。

【0021】このスパッター装置においては、真空チャンバー10内にアルゴン・ガスを導入し、高周波コントローラー21の制御によりイオン化されたAr⁺イオンをターゲット材料26へ衝突させ、ターゲット材料26から放出されたシリコン原子がシリコン基板20に付着し、シリコン基板20上にアモルファス・シリコンの薄膜を形成する。

【0022】なお、膜厚は用途に応じて任意の厚さにしてよく、例えば、数十nm乃至数μmとすることができる。

【0023】〔第2工程：アモルファス・シリコンの結晶化：超微結晶シリコン発光材料の作製〕基板誘起結晶法(substrate induced crystallization method by rapid thermal annealing)を用いて、上記第1工程で作成したアモルファス・シリコンを、500°C乃至1050°Cの温度範囲で加熱処理し、結晶の平均粒径サイズが7nm以下の超微結晶シリコン薄膜を作成する。こうして作成された超微結晶シリコン薄膜の表面は、平坦な鏡面となっている。

【0024】なお、こうして作成された超微結晶シリコン薄膜が、本発明による超微結晶シリコン発光材料となる。

【0025】また、超微結晶シリコンの粒径サイズは、シリコン基板20による歪エネルギーを制御することにより制御することができ、粒径サイズが3nm程度の超微結晶シリコン薄膜も作成することができる。

【0026】ここにおいて、基板誘起結晶法とは、歪に蓄えられたエネルギーを積極的に利用し、シリコンを結合させるものである。即ち、シリコン基板20と超微結晶シリコン薄膜との間の歪を制御し、そこからのエネルギー放出を結晶化温度、加熱レートならびに加熱時間をコントロールすることによって制御し、超微結晶のサイズを制御するものである。

【0027】図3は、上記加熱処理を実施するための加熱装置を示し、電気炉内にアモルファス・シリコンの薄膜が形成されたシリコン基板20を配置した石英管30を配設している。この石英管30内には、酸素(O₂)

ガス、水素(H₂)ガス、窒素(N₂)ガスおよびアルゴン・ガスを供給するためのガス供給システム32から、上記各種ガスが導入されている。

【0028】さらに、石英管30内には熱電対34が配置されていて、この熱電対34と電気炉との温度および加熱時間は、温度コントローラー36により制御される。

【0029】そして、上記した加熱装置において、温度コントローラー36により加熱処理温度(結晶化温度)、加熱レートならびに加熱時間を適宜制御することにより、超結晶の平均粒径サイズが約7nm以下の超微結晶シリコン薄膜をアモルファス・シリコンから作製する。

【0030】なお、以下において、本発明の第2工程において用いられる基板誘起結晶法に関して説明する。

【0031】この基板誘起結晶法においては、水素を含有しない超微結晶シリコン薄膜を形成できる。即ち、水素化されたアモルファス・シリコンは、アモルファスであっても、Si原子がある程度配列し、水素でダングリング・ボンド(dangling bond)を終端している。この系からの結晶化は、まず水素原子を解離させ、SiとSiとを結晶させる。より低温(500°C位)で結晶化がおこり、Siはもとの配列のまま結晶化するので、より大きな結晶ができる。実際、SiH₄分解やCVD法で作ったアモルファス・シリコンは、α-Si:Hであり、そこから得られる微結晶サイズは数十nmである。

【0032】また、残留水素はSiを終端化し、それが境界にのこり、非発光中心や微結晶内の量子サイズ効果を弱める結晶になり、紫色発光は得られない。

【0033】この基板誘起結晶法は、まず、無水素α-Siは完全無秩序であり、結晶化は一つのSi原子を核に始まる。この成長は、温度がSi融点以下のとき、そのSi原子周囲の歪みに蓄えられたエネルギーの放出によって行う。

【0034】そのとき、

(1) Siが近接原子と結合し、結晶成長はそれ以上ほとんど起こらない。勿論、エネルギーがたくさんあれば、微結晶は大きくなる。従って、まず温度と昇温レートを制御し、歪みからのエネルギー放出を制御する。

(2) 歪みの強さを制御する。全部放出しても、結晶が歪まないようにする。そのやり方としては、

(a) ガラス基板とガラス基板よりSiとα-Si間の歪みが小さい(格子定数があるから)Si基板との二つの基板で、200nmの厚さの超微結晶Siを作るとき、850°C、10分間の高速昇温加熱においては、ガラス基板では平均結晶サイズは14nm~16nmとなり、Si基板では7nm~9nmとなる。

(b) 膜厚が増えると、基板からの歪みの影響が小さくなるので、粒径が小さくなる。同じSi基板でも膜厚を

変えて、上記(a)と同じ実験条件(850°C、10分間の高速昇温加熱)において、例えば、Si基板に α -Siを700nmにしたら、結晶サイズが7nm~9nmから5nm~7nmになった。

(c) α -SiにSiあるいは原子半径の大きな不純物をイオン注入し、歪みの分布を予め制御しておく。こうしておけば、Siの微結晶を全面的にサイズもそろえて作成できる。

ものとなる。

【0035】このように、 α -Siの段階ではなるべく不純物を少なくする、そして、基板からの歪みを大きくならないようにする、ことが重要である。

【0036】また、酸素についても、SiとOとは相性がよいので、最初にOがはいれたら、Si-Siの結合が邪魔されてしまう。しかしながら、作成段階ではOが入りやすいので、なるべく少なくなるようにする。

【0037】さらに、 α -Siを作成したのちに、意識的に不純物を入れると、歪みの制御、新しい発光中心、n型、p型形成などができるようになる。

【0038】上記のようにして製造された本発明による超微結晶シリコン発光材料(超微結晶シリコン薄膜)は、超微結晶の平均粒径サイズが約7.5nm以下に制御され、水素などの不純物を含まないとともに格子欠陥のないシリコンの超微結晶材料であり、超微結晶そのものは歪成長によって特定の結晶面を持つことになり、これらの超微結晶が材料の構成単位になっている。

【0039】そして、本発明による超微結晶シリコン発光材料(平均粒子サイズ:3nm、膜厚:200nm)(以下、「本発明による超微結晶シリコン発光材料」を適宜「試料」と称し、「平均粒子サイズ:3nm、膜厚:200nm」のものを「試料1」と称す。)に対して、UVレーザーを照射して励起すると、図4として添付するカラー写真に示すように青色発光した。

【0040】図5は、試料1の青色発光の発光スペクトルを示している。図5から明らかなように、図4における青色発光は3つのピークを有しており、それぞれのピーク時の波長は415nm、437nmおよび465nmであった。

【0041】なお、上記したピークの415nmにおいては紫色発光するものであり(437nmにおいては青色発光し、465nmにおいては青色発光する)、上記した青色発光にはこうした紫色発光も含まれる。

【0042】また、出願人の実験によれば、可視領域の最短波長である390nmにおける紫色発光も可能である。

【0043】さらに、出願人による実験より、こうしたピーク時の波長や相対強度は、超微結晶の平均粒子サイズに応じて変化することが判った。従って、超微結晶の平均粒子サイズを適宜変化させることにより、青色発光の波長を変化することができる。

【0044】即ち、量子力学によれば、粒子径Lの結晶内の電子のエネルギー準位の分裂は、粒子径Lの3乗に逆比例する。このため、超微粒子のサイズを制御すれば、超微結晶シリコン発光材料からの発光を制御できる。出願人の実験によれば、「平均粒子サイズ:3nm」の試料は、「平均粒子サイズ:7nm」の試料よりも短波長側にシフトした。

【0045】また、試料1の青色発光は非常に強く、通常作製されるポーラス・シリコンの発光より、単位面積比で3桁ほど強くなっている。そして、ポーラス・シリコンの発光は、レーザー照射によって劣化することが知られているが、試料1の青色発光は、室温で安定しており劣化しない。なお、試料1の青色発光は、液体ヘリウム温度でも発光量が減らないことが確認された。

【0046】即ち、超微結晶シリコン発光材料においては、光の吸収も発光も粒子内で行われており、発光効率がポーラス・シリコンに比べて非常に強い。例えば、同じ面積からの発光強度を測定すると、ポーラス・シリコンの1000倍以上となっている。

【0047】また、ポーラス・シリコンは水素によって終端化されており、熱処理や光照射によって発光の強度が著しく低下する。しかしながら、超微結晶シリコン発光材料は励起された電子がほとんど発光に寄与しており、光照射などによる非発光中心の生成や結晶の破壊がなく、室温でも極低温でも安定していて劣化しない。

【0048】さらに、超微結晶シリコン発光材料は純度の高い半導体であり、バンド・ギャップが約3eVである。このような高純度結晶では不純物による発光が観測されず青色発光のみを示し、しかも粒子内の準位間の遷移確率が高く、室温でも強い青色発光が観測されるものである。

【0049】さらに、試料1の両側に電極を形成し、電流注入により青色ルミネセンス発光(EL)することも確認されており、試料1に対して何らの処理も施さないと、青色より長い波長で可視発光しないことも確認された。

【0050】図6は、試料1の表面電子顕微鏡写真である。ポーラス・シリコンの表面はミクロン・サイズの細孔が分布しているが、図6から明らかなように、試料1の表面は滑らかな鏡面となっている。そして、試料1は単結晶のような硬度を有し、半導体の性質を備えている。

【0051】即ち、ポーラス・シリコンは非常に柔らかい物質であり、素子応用には適していないが、超微結晶シリコン発光材料はシリコンと同様に表面が鏡面であり乱れがなく、素子応用に適している。また、超微結晶シリコン発光材料は純度の高い半導体であるので、光学特性と電気的特性とを容易に制御でき、全く新規な光電子材料となり得るものである。

【0052】図7は、本発明による超微結晶シリコン発光材料の平均粒径と青色発光の有無との関係を示すグラ

フであり室温 (RT) においてUVレーザーを超微結晶シリコン発光材料 (nano crystalline-Si (nc-Si) thin film) に照射した場合を示している。そして、縦軸 (青色発光強度: Blue Light Intensity) の「1」は強い青色発光が得られた試料であり、「0」は発光しなかった試料である。

【0053】図7から明らかなように、平均粒径7.5 nmが特異点になっており、それ以上の大きさの平均粒径の試料は青色発光を示さない。そして、平均粒径3 nm乃至5 nmの試料が最も強い青色発光を示した。

【0054】なお、測定誤差を考慮すると、実際の特異点は、評価値である平均粒径7.5 nmから少しずれることも考えられるが、この図からわかるように、平均粒径の境界点は存在する。

【0055】また、本発明での粒径の測定誤差は「±1.5 nm」であり、平均粒径7.5 nmは、75%以上の超微結晶は粒径7.5 nmのもので占められていることを意味する。

【0056】図8には、図9に示す時間分解スペクトルを備えた窒素レーザー (レーザー波長: 337 nm、パルス幅: 270ピコ秒) を照射した場合における、本発明による超微結晶シリコン発光材料 (平均粒径: 7 nm、膜厚: 700 nm) (以下、「試料2」と称す。) の時間分解ルミネッセンスのスペクトルが示されている。

【0057】発光の寿命は170ピコ秒と500ピコ秒との2成分であり、発光の立ち上がりが非常に早く、超微結晶シリコンそのものが吸収していることを証明している。

【0058】また、発光の寿命がポーラス・シリコンとは異なって非常に短く、このことは、本発明による超微結晶シリコン発光材料の発光効率が非常に高く、励起されたキャリアは全て発光に寄与しているものと考えられる。即ち、本発明による超微結晶シリコン発光材料は、非発光中心がとても少ない、完全に閉じ込まれたゼロ次元の系であると言える。

【0059】即ち、ルミネッセンス発光の立ち上がりが早いのは、微粒子間にできたエネルギー準位の振動子強度が強く、基底準位から電子が励起準位にすぐ励起され、それがすぐ光として遷移することを表している。本発明による超微結晶シリコン発光材料においては、レーザー・パルスとほぼ同じように発光が立ち上がる。これは、吸収が同じ粒子内にできた励起準位のどれかと基底準位との間で起こり、粒子外で吸収して電子がトランスファー (transfer) されることではないことを証明し、吸収効率、発光効率ともよく、完全に閉じこめられた系と考えられる。

【0060】また、励起準位に励起された電子は、そのエネルギーを失ってもとのところに戻る。このとき

(1) 発光する

(2) エネルギーを格子に与える

(3) 別の準位に一旦落ちそこから発光する

(4) 発光しない準位に行く

などがある。

【0061】ポーラス・シリコンは、吸収と発光とは別のところで行っており、吸収で励起された電子は、まずエネルギーの低い発光中心にいて、そこから発光する。よって、寿命 (発光までの時間) は遅い。非発光中心があると、見た目で発光寿命は早い、発光効率が悪い。つまり、寿命の早い光は弱くなり、寿命の長い光はだんだら見える。

【0062】ところが、完全にゼロ次元の系であれば、電子が閉じこめられており、励起されたものは、欠陥がなければ発光するしかない。このとき、発光寿命が早いものは、発光効率がよいからであって、寿命の短い発光が強くなる。また、粒子が大きいと効率が少し悪くなるから、寿命が少し長くなる。さらに、サイズが大きいと波長が長くなる。

【0063】本発明による超微結晶シリコン発光材料については、ピーク時の波長が415 nmあるいは437 nmの波長の発光は強く寿命が早く、その一方で、ピーク時の波長が465 nmの波長の発光は少し弱い寿命も少し長いものであり、ゼロ次元に量子を閉じこめた系とよく合っている。

【0064】さらに、本発明による超微結晶シリコン発光材料は半導体であり、かつシリコン基板上に形成できるため、不純物添加、エッチング、酸化、電極形成あるいは熱処理などの半導体プロセスにより、本発明による超微結晶シリコン発光材料の導電性、導電タイプ、表面ポテンシャル障壁の制御などの電気的特性を制御し、超微結晶シリコン発光材料と同一のシリコン基板上に超微結晶シリコンのp-n接合ダイードあるいはトランジスタなどの電子デバイスを実現することができる。

【0065】さらに、新しい発光中心の導入など、光学特性の制御による新しい光学デバイスを作成することができる。

【0066】即ち、特殊な元素は、結晶内で発光するセンタとして働く。また、他の不純物も準位を作り、結晶の発光波長を変化させる。これらの特性を用いれば、種々の発光波長を持つ超微結晶シリコン発光材料を構成でき、また同一試料でも異なる波長の発光を実現できる。

【0067】また、陽極化成やドーピングなどにより、本発明による超微結晶シリコン発光材料に不純物を含有させるようにすると、可視領域におけるフルカラー (青、緑、赤) 発光材料を得ることができる。

【0068】即ち、図10に示すように、本発明による超微結晶シリコン発光材料を陽極化成すると、青色、緑色および赤色の三色を備えた発光体を製作できる。

【0069】つまり、高純度微結晶シリコン (例えば、試料1) は、禁制帯幅3 eVの半導体であり、図5で示

したように青色の発光だけを示す。しかしながら、この半導体の特性をドーピングや陽極化成で変化させることができるものであり、図10はその一例である。

【0070】試料1をポーラス・シリコンの作成方法と同じように、試料1の裏面に電極を形成し、HF中で陽極化成すると、あらたに波長が530nmの緑色発光と680nmの赤色発光を作り出せる。これができるのは、青色発光があつてこそであり、ポーラス・シリコンではこうした三色発光はできない。

【0071】従つて、本発明による超微結晶シリコン発光材料を用いれば、Siだけを用了材料でフルカラーの発光素子ができるものであり、Siだけでカラー・ディスプレイも実現できる。

【0072】さらに、本発明による超微結晶シリコン発光材料により、発光ダイオード(LED)、レーザー、光センサーあるいは光ディテクターなどの光学デバイスを作成することができる。

【0073】即ち、平面加工技術を用いて、予め設計された素子の構造によって、必要な場所に必要な寸法の発光部を上記した本発明による超微結晶シリコン発光材料の製造方法(第1工程:アモルファス・シリコンの作製、第2工程:アモルファス・シリコンの結晶化(超微結晶シリコン発光材料の作製))により作製し、さらに電流注入用の電極を形成する。そして、素子分離、封入して発光素子を作製する。

【0074】つまり、本発明による超微結晶シリコン発光材料の製造方法によれば、リソグラフィ技術を用いて素子パターンの制御を行い、予め定めたところにだけ予め定めた形状の発光素子を作製することができるようになる。

【0075】また、本発明による超微結晶シリコン発光材料が半導体であるため、発光する本発明による超微結晶シリコン発光材料をまず作成し、それにp-n接合を形成して、電流注入により、LEDやレーザーなども作成できる。

【0076】図11(a)乃至(b)には発光素子としてのLEDの製造工程が示されており、図11(c)には製造されたLEDの平面図が示され、図11(d)には製造されたLEDの等価回路が示されている。

【0077】即ち、Si基板上に、n型またはp型の青色発光する超微結晶シリコン(nc-Si)を形成する(図11(a))。なお、Si基板としては、素子分離のため、半絶縁性を備えたものを用いる。

【0078】次に、p型の超微結晶シリコンにはn型の領域を、またn型の超微結晶シリコンにはp型の領域を、不純物添加によって形成してp-n接合を作り、表面にリング状のオーミック電極を付ける(図11(b))。そして、p-n接合に電流を注入し発光させる。

【0079】図12(a)乃至(d)には、レーザーの

製造工程が示されている。この製造工程においては、まず半絶縁性のSi基板上に、ミラー(mirror)電極を形成する(図12(a))。

【0080】次に、ミラー電極上に、超微結晶シリコンのp(またはn)型層を形成する(図12(b))。このp(またはn)型層は、青色発光を示す。

【0081】さらに、超微結晶シリコンよりなるp(またはn)型層に、不純物添加によりn(またはp)型領域を形成し、p-n接合を形成する(図12(c))。

【0082】そして、不純物添加により形成したn(またはp)型領域にミラーあるいはミラーのアレイ電極を形成し、レーザー・ダイオードを形成する。

【0083】さらに、光電子素子を作製する場合には、上記した発光素子の作製と同時に、従来のシリコンの平面加工技術を用いて、発光素子のとなりにそれを制御する電子素子を形成し、用途に応じて発光素子と電子素子の機能や数、そして位置を決定し、光電子素子をシリコン基板上に作製する。

【0084】図13には光電子素子の一例が示されており、単一のシリコン基板100上に、微結晶シリコン発光材料106から構成される光信号受信部と、電子素子としてのIC部と、微結晶シリコン発光材料106から構成されるLED部と、微結晶シリコン発光材料106から構成されるレーザー部とを備えた光電子素子を作製することができる。

【0085】即ち、本発明による微結晶シリコン発光材料の製造方法によれば、陽極化成を用いることなくシリコンを可視発光させることができるので、隣接するICなどの電子素子にマスクを施しておけば、隣接する電子素子がエッチング処理などの際にアタックされることを完全に防ぐことができ、発光素子と電子素子とを同一にシリコン基板上に作製することができる。

【0086】つまり、電子素子と同一のシリコン基板上に発光素子を作製でき、シリコンをベースにした光電子集積回路(モノリシックな光電子集積回路)を容易に作製することができるようになる。

【0087】また、全シリコンのフルカラーディスプレイや、一つの超微結晶から電子1個だけ他の微結晶に移動させる単電子伝導デバイスも実現できる。

【0088】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0089】室温において強い青色発光する超微結晶シリコン光学材料を得ることができ、しかもこの超微結晶シリコン光学材料を素子として応用する場合に、素子の機能に応じた膜厚や形状などのサイズの制御を容易に行うことができるようになる。

【0090】また、超微結晶シリコン光学材料を構成する超微結晶シリコンの平均粒径や含有される不純物を制御することにより、発光波長を任意に可変することがで

き、素子として応用する場合の用途も極めて広がる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用する電子ビーム加熱法を実施するための電子ビーム蒸着装置の概略構成説明図である。

【図2】本発明において使用するスパッター法を実施するためのスパッター装置の概略構成説明図である。

【図3】本発明において加熱処理を実施するための加熱装置の概略構成説明図である。

【図4】本発明による超微結晶シリコン発光材料（平均粒子サイズ：3 nm、膜厚：200 nm）に対して、室温においてUVレーザーを照射して励起した青色発光を示す写真である。

【図5】図4に示した青色発光の発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】図4に示した本発明による超微結晶シリコン発光材料（平均粒子サイズ：3 nm、膜厚：200 nm）の表面電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明による超微結晶シリコン発光材料の平均粒径と青色発光の有無との関係を示すグラフである。

【図8】図9に示す時間分解スペクトルを備えた窒素レーザー（レーザー波長：337 nm、パルス幅：270 ピコ秒）を照射した場合における、本発明による超微結晶シリコン発光材料（平均粒径：7 nm、膜厚：700

nm）の時間分解ルミネセンスのスペクトルを示すグラフである。

【図9】窒素レーザー（レーザー波長：337 nm、パルス幅：270 ピコ秒）の時間分解スペクトルを示すグラフである。

【図10】本発明による超微結晶シリコン発光材料を陽極化成長した際の発光波長のピークのレッド・シフトを示すグラフである。

【図11】図11（a）乃至（b）は本発明により発光素子（LED）を製造する際の製造工程の一例を示す説明図であり、図11（c）は製造されたLEDの平面図であり、図11（d）は製造されたLEDの等価回路図である。

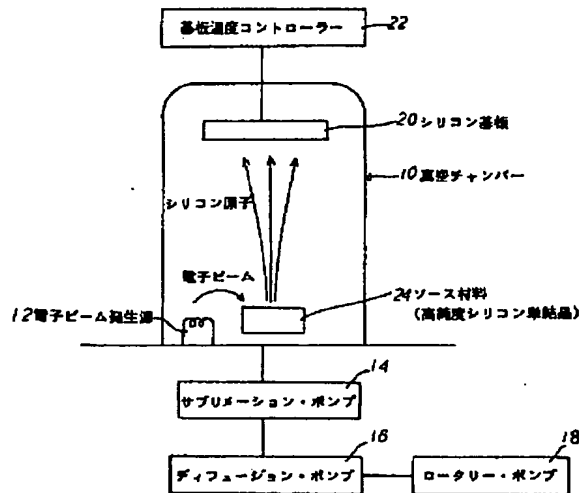
【図12】図12（a）乃至（d）は、本発明によりレーザーを製造する際の製造工程の一例を示す説明図である。

【図13】本発明により光電子素子を製造する際の製造工程の一例を示す説明図である。

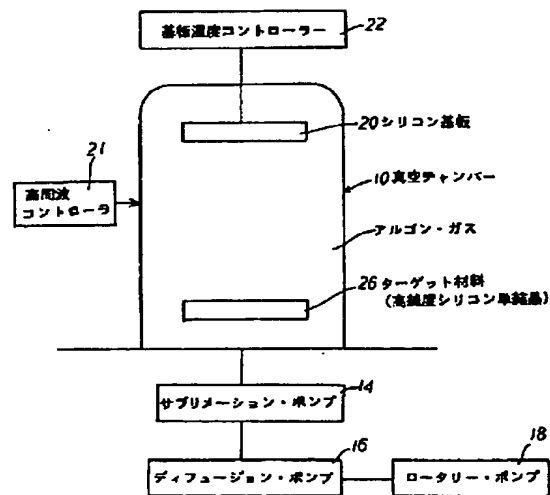
【符号の説明】

10	真空チャンバー
20	シリコン基板
22	基板温度コントローラー
100	シリコン基板
106	微結晶シリコン発光材料

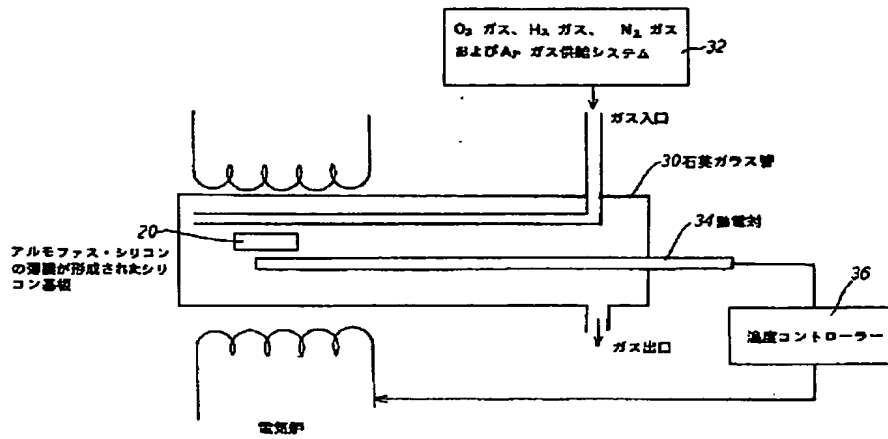
【図1】



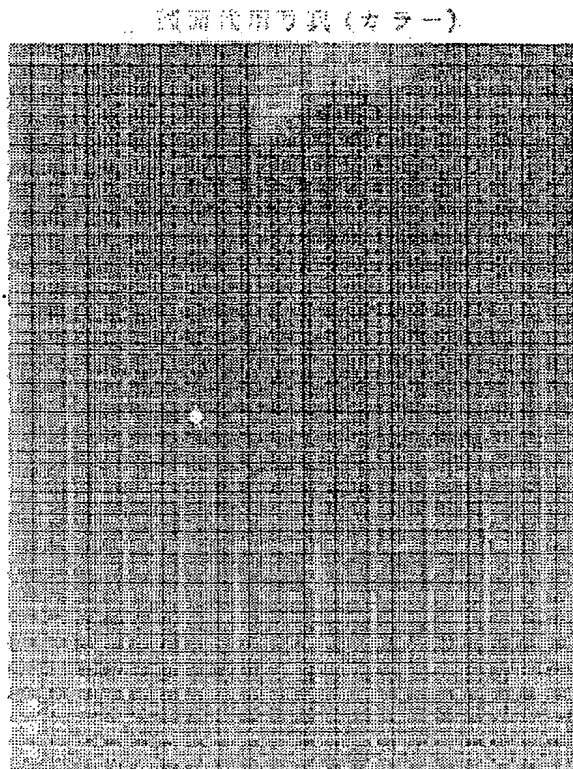
【図2】



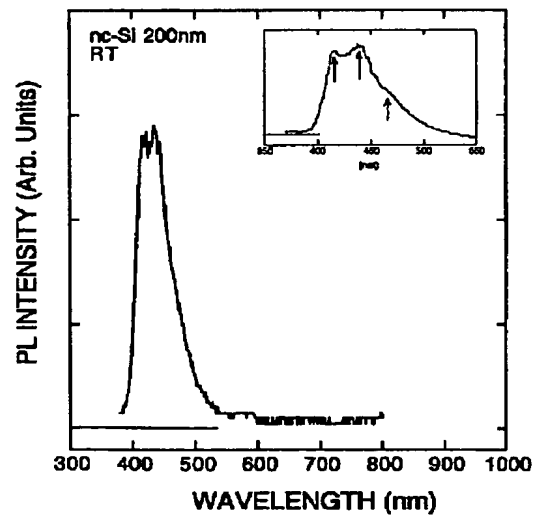
【図3】



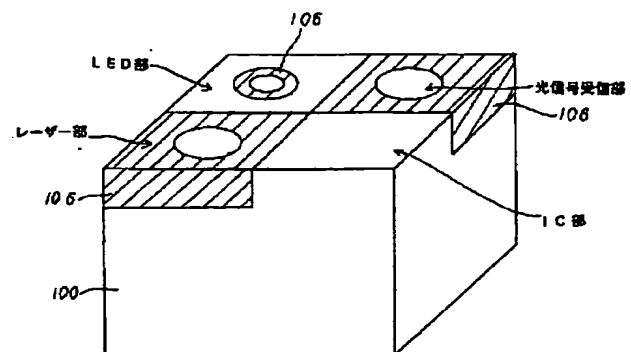
【図4】



【図5】

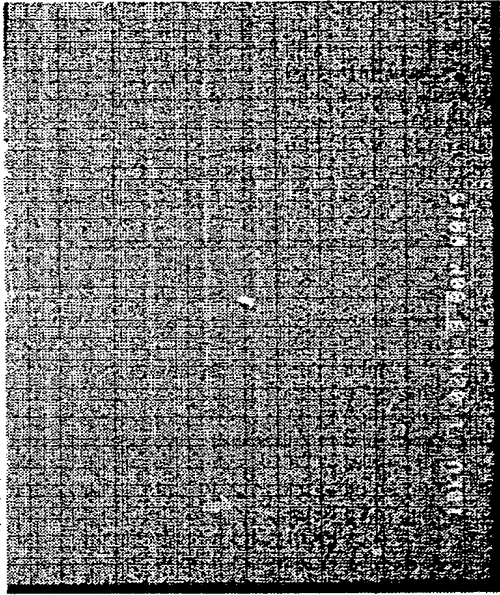


【図13】

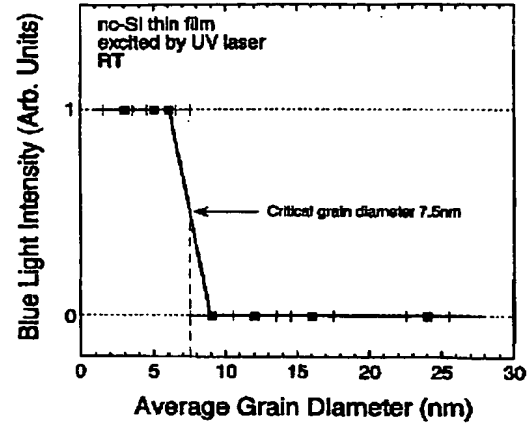


【図6】

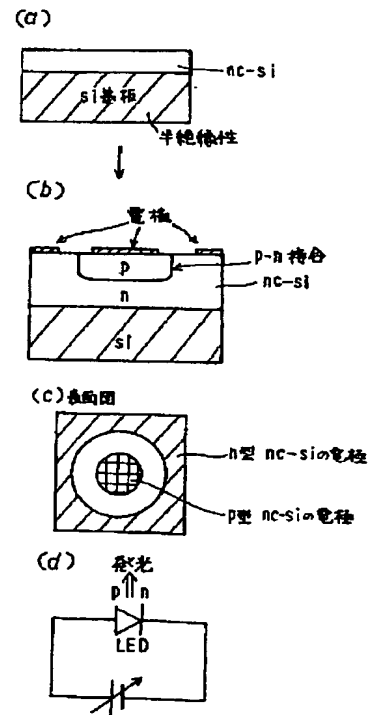
図6は、



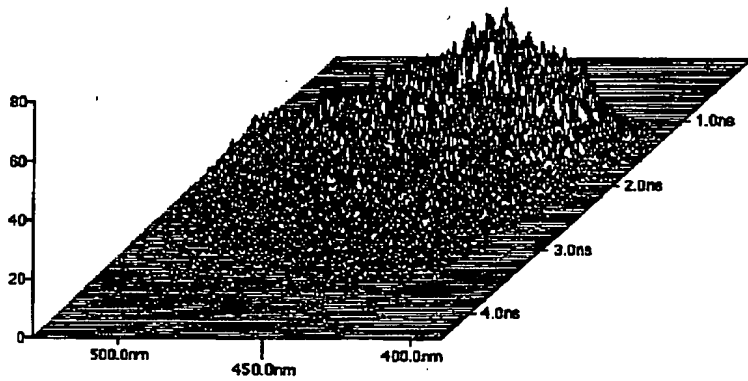
【図7】



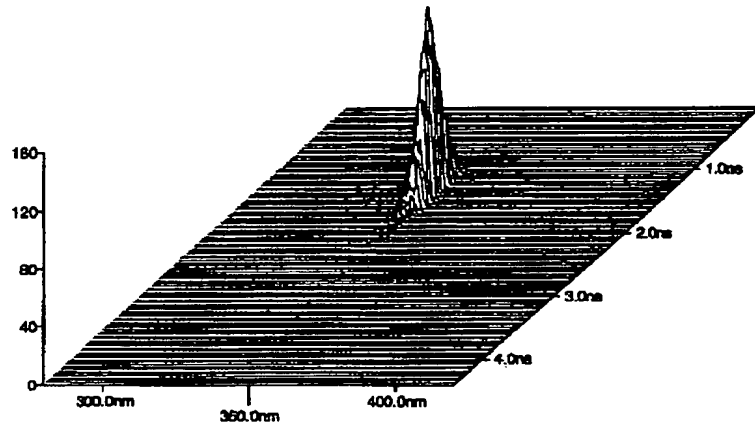
【図11】



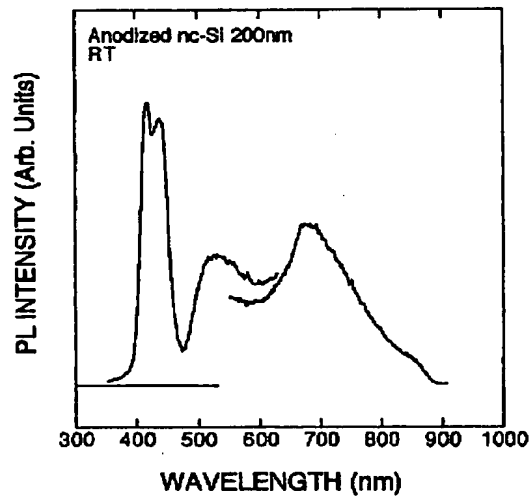
【図8】



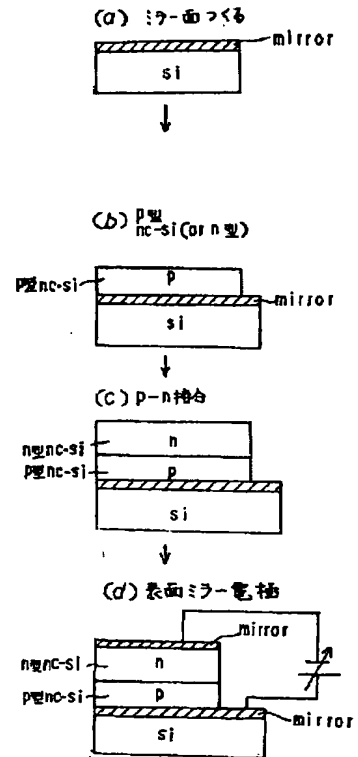
【図9】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 菅野 卓雄

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内